

30.06.2004

EP04/7081

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 AUG 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 30 395.2

Anmeldetag:

4. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Papierherstellung mit modifizierten Kieselolen als
Mikropartikel

IPC:

C 01 B, D 21 H

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Papierherstellung mit modifizierten Kieselsolen als Mikropartikel

Die Erfindung betrifft die Verwendung modifizierter Kieselsole für die Papierherstellung, modifizierte Kieselsole an sich sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

Bei der Herstellung von Papier werden zur Verbesserung von Retention, Entwässerungsverhalten und Formation (hierunter wird die „Gleichmäßigkeit“ bzw. „Wolkigkeit“ des Papiers verstanden) Mikropartikelsysteme eingesetzt. Diese können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein. Sie werden bevorzugt in Kombination mit kationischen Polymeren eingesetzt.

10

Als anorganische Mikropartikel werden bevorzugt Bentonite sowie Kieselsole eingesetzt (vgl. EP-A- 0 635 602).

15

Im Gegensatz zu den organischen Mikropartikelsystemen, die ihre volle Wirkung auch in saurem Medium entfalten, haben anorganische Mikropartikelsysteme auf Basis von Bentonit oder Kieselsole den Nachteil, dass sie ihre optimale Wirkung nur in neutralem oder alkalischem Medium erreichen.

Kieselsole haben darüber hinaus den Nachteil, dass sie bei längerem Lagern zum Vergellen neigen. Dies macht wiederum weitere Zusätze wie Dispergiermittel oder Oberflächendotierungen mit Aluminiumionen erforderlich (EP-A- 0185 068, US-A-5 603 805, K.K.Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 1979, Seiten 407 - 410).

25

Als weiteren Nachteil besitzen die bekannten Kieselsole für den Zweck des Mikropartikelsystems eine verbesserungsbedürftige Kosten-Wirkungsrelation.

30

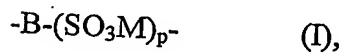
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Kieselsole als Mikropartikel für die Papierherstellung bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole diese Aufgabe lösen.

5 Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltigen Kieselsole als Mikropartikel bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.

10 Im Rahmen dieser Anmeldung werden unter "Säuregruppe" auch deren Salze, insbesondere Alkali-, wie Natrium- und Kalium, Erdalkali-, wie Magnesium- und Calcium- oder Ammoniumsalze verstanden.

Bevorzugt sind solche Kieselsole, die eine an ein Siliciumatom gebundene Gruppe der Formel I und/oder II aufweisen,



worin

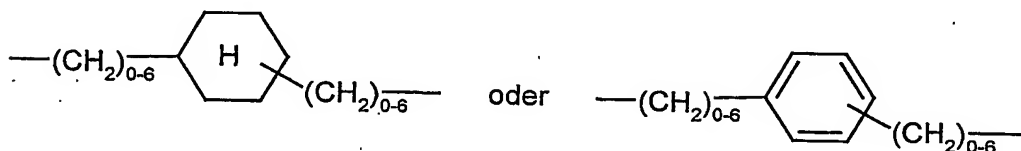
B ein $(p+1)$ -valentes Brückenglied bedeutet,

p eine Zahl von 1 bis 3 ist und

25 M für Wasserstoff, Alkali insbesondere Na, Li, K, Erdalkali insbesondere Mg, Ca oder Ammonium steht.

30 Besonders bevorzugt ist B bivalent, d.h. p steht für 1. Vorzugsweise steht B für eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochene lineare oder

verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der Formeln

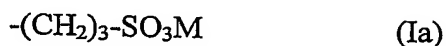


5

Ganz besonders bevorzugt steht B für $-(\text{CH}_2)_n\text{---}$ mit $n = 1$ bis 6, insbesondere 3.

Bevorzugt werden Kieselsole mit Sulfonsäuregruppen, insbesondere solche der Formel I, besonders bevorzugt solche der Formel Ia

10



verwendet, wobei M die oben angegebene Bedeutung hat.

15

Bevorzugt beträgt der Schwefelgehalt bezogen auf SiO_2 des Kiesel sols 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%. Der Schwefelgehalt kann beispielsweise durch Elementaranalyse bestimmt werden.

20

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsole nach der TEM-Methode (Transmissions-Elektronenmikroskopie) eine mittlere Teilchengröße von kleiner 400 nm, vorzugsweise von 2 - 200 nm, insbesondere von 2 - 45 nm, besonders bevorzugt von 2 - 20 nm auf.

25

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Kieselsole eine spezifische Oberfläche von 300 bis 1200 m^2/g auf, vorzugsweise 400 bis 1200 m^2/g , insbesondere 450 bis 1200 m^2/g , gemessen durch Sears-Titration mit Natriumhydroxid.

Die spezifische Oberfläche wird durch Titration des Kiesel sols mit NaOH nach dem Searsverfahren bestimmt (G.W. Sears, Analytical Chem. 28, 12, S. 1981ff, 1956).

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche dieses Eichsols erfolgt über die BET-Methode (S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, J. Amer. Soc. 60, 309-319, 1938). Ebenfalls bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Kieselsole, die einen S-Wert von 2 bis 80, vorzugsweise 2,5 bis 70, insbesondere von 20 bis 70 besitzen.

Die Bestimmung der S-Werte erfolgt nach Iler, R. K.; Dalton, R. L. *Journal of Physical Chemistry* 1956, 60 955.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsole liegen bevorzugt als wässrige Dispersion vor, vorzugsweise mit einem Gehalt von 5 bis 20 Gew.-% an Kieselsol, bezogen auf die Dispersion, vorzugsweise 7,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%. Diese Dispersionen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, können weiterhin Salze der Alkali- oder Erdalkalielemente bzw. Verbindungen des Aluminiums oder Bors enthalten. Weiterhin können anionische oder nichtionische Dispergiermittel enthalten sein.

Die Dispersionen enthalten jedoch vorzugsweise einen Al-Gehalt von kleiner 0,1 Gew.-%. Sollte der Salzgehalt zu hoch sein, kann dieser beispielsweise mittels Membran-technischer Verfahren verringert werden. Ebenfalls können die Kieselgelgehalte in der Dispersion mittels Membranen eingestellt werden, beispielsweise durch Aufkonzentration weniger konzentrierter Dispersionen.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Kieselsol in Kombination mit kationischen Polymeren, insbesondere solchen aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polyamidamide, Polyacrylamide, Polyvinylamin, Stärke oder Guarkernmehl, die ggf. weiter modifiziert sein können und die einzeln oder in beliebiger Mischung miteinander eingesetzt werden können, eingesetzt.

Als bevorzugte Polyethylenimine sind lineare oder verzweigte Verbindungen mit einem Molekulargewicht von größer 0,5 Mio g/mol, insbesondere von 500 000 bis 2 Mio g/mol, vorzugsweise von 700 000 bis 1,5 Mio g/mol zu nennen.

Als bevorzugte Polyamidamine sind lineare oder verzweigte Verbindungen mit einem Molekulargewicht von größer 0,5 Mio g/mol, insbesondere von 500 000 bis 2 Mio g/mol, vorzugsweise von 700 000 bis 1,5 Mio g/mol zu nennen.

5 Bevorzugte Polyacrylamide können sowohl linear als auch verzweigt sein. Ihr Molekulargewicht kann von 2 Mio bis 30 Mio Dalton liegen, bevorzugt von 2,5 Mio bis 15 Mio Dalton.

10 Als bevorzugte Stärkederivate sind kationische Stärken auf der Basis von Kartoffeln, Tapioca, Mais, Weizen oder Reis zu nennen. Sie haben bevorzugt einen Substitutionsgrad von 0,005 bis 0,15, besonders bevorzugt einen Substitutionsgrad von 0,02 bis 0,08. Die Stärken können ggf. auch teilweise abgebaut sein.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppenhaltige Kieselsole mit einer mittleren Teilchengröße, gemessen nach TEM, von 2 - 45 nm, vorzugsweise von 2 - 20 nm. Ansonsten gelten die oben angegebenen Vorzugsbereiche.

Die Erfindung betrifft weiterhin Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppenhaltige Kieselsole mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf SiO_2 des Kiesel sols von 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%.

25 Ansonsten gelten die oben angegebenen Vorzugsbereiche. Die erfindungsgemäßen Kieselsole mit einem derartigen Schwefelgehalt sind insbesondere dann bevorzugt, wenn sie einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{M}$ besitzen, worin M die obige Bedeutung hat und insbesondere für H oder Na steht.

30 Bevorzugt sind auch solche Ausführungsformen erfindungsgemäßer Kieselsole, die Mercaptogruppen besitzen, insbesondere solche der Formel II an einem Si-Atom gebundene besitzen und die einen Sulfonsäuregruppengehalt von kleiner 1 mol-%, bezogen auf SiO_2 des Kiesel sols besitzen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsole, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein SH- und SO₃M-gruppenfreies Kieselol, worin M die obige Bedeutung hat,

5

zur optionalen Einführung der SH-Gruppen

a) mit Mercaptoverbindungen umgesetzt und

10

zur optionalen Einführung der Sulfonsäuregruppen

b) mit einer SO₃M-gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt oder

15

b1) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und die funktionelle Gruppe selbst in eine SO₃M-Gruppe überführt, insbesondere die nach a) erhaltene Mercaptoverbindung oxidiert, oder

b2) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und das so derivatisierte Kieselol weiter mit einer SO₃M-gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt,

wobei die Umsetzung in einem wässrigen Medium mit einem Wassergehalt von wenigstens 75 Gew.-% in wenigstens einer der Stufen a), b), b1) oder b2), bezogen auf das jeweilige Reaktionsgemisch, durchgeführt wurde.

25

Besonders bevorzugt sind die Varianten a), b) und b1).

Als SO₃M-gruppenhaltige Verbindung ist bevorzugt die Verbindung der Formel III zu nennen

30



worin

m und p jeweils eine Zahl von 0 bis 3 bedeuten,

5

q = 0 oder 1 ist und

und die Summe von q und m und p = 3 ist,

10

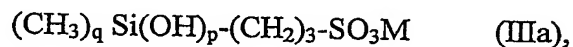
n = 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 3,

M die obige Bedeutung hat und

R für C₁-C₃-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht.

15

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, die der Formel IIIa entsprechen



worin

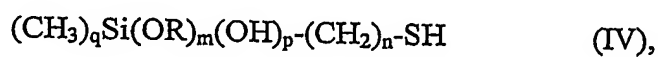
M, p und q die oben genannte Bedeutung haben, insbesondere steht p für 3 und q für 0.

25

Als eine wenigstens eine funktionelle Gruppe enthaltende Verbindung wird vorzugsweise eine Mercapto (SH)-Verbindung eingesetzt, die nach der Umsetzung zu einer SO₃M-Verbindung oxidiert wird.

Als bevorzugte Mercapto-Verbindungen sind solche der Formel IV zu nennen

30



worin

m, p und q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

n 1 bis 15, insbesondere 1 bis 6, vorzugsweise 3 bedeutet und

R die oben genannte Bedeutung hat, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

10

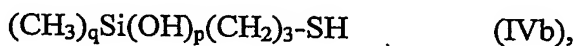
Eine bevorzugte Verbindung der Formel IV ist die der Formel IVa



worin die Summe aus q und m = 3 ist,

15

sowie eine Verbindung der Formel IVb



worin die Summe aus q und p = 3 ist und

worin m, p und q jeweils die oben genannte Bedeutung haben.

25

Die Umsetzung von Kieselöl mit funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, insbesondere mit Mercapto-Verbindungen, vorzugsweise solchen der Formeln IV und IVa, ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass man die beiden Komponenten bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 0°C bis 100°C reagieren lässt. Dabei können mögliche Kondensationsprodukte wie Wasser und Alkohole vorzugsweise kontinuierlich der Reaktionsmischung entnommen werden, beispielsweise durch Destillation. Gegebenenfalls kann auch in einem Lösungsmittel gearbeitet werden.

30

Insbesondere die Mercapto-Gruppen des so erhaltenen Kieselcols können anschließend mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 , in bekannter Weise zu Sulfonsäuregruppen oxidiert werden.

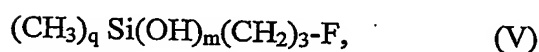
5

Die Oxidation kann alternativ auch mit Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Eisennitrat, tert-Butylhydroxiperoxid, Oxon (Carosche Säure), Kaliumjodat, Kaliumperiodat, Perjodsäure durchgeführt werden.

10

Weiterhin sind Verbindungen zu nennen, die funktionelle Gruppen tragen, die als Anker dienen und mit Verbindungen umgesetzt werden, die ihrerseits eine oder mehrere SO_3H -Gruppen tragen. Solche Verbindungen haben beispielsweise die allgemeine Formel V

15

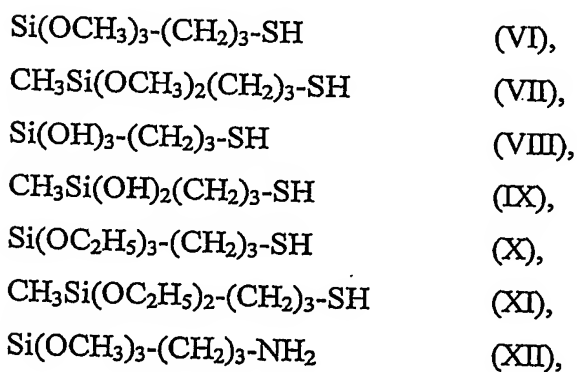


wobei

F eine funktionelle Gruppe ist, die weiter umgesetzt werden kann, wie z.B. eine SH-Gruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und q und m die oben genannte Bedeutung haben.

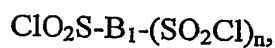
Bevorzugte funktionelle Gruppen-tragende Verbindungen sind:

25



- $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (XIII),
 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (XIV),
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (XV),
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (XVI),
 5 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (XVII),

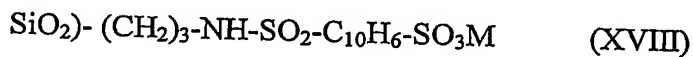
die ihrerseits mit bifunktionellen Verbindungen der allgemeinen Formel



worin $n = 1$ oder 2 bedeutet

und B_1 ein aromatisches Brückenglied mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, umgesetzt werden können.

15 Besonders bevorzugt sind dabei Benzoldisulfonsäurechloride, Toluoldisulfonsäurechloride oder Naphthalindisulfonsäurechloride bzw. Naphthalintrisulfonsäurechloride, die ihrerseits wieder substituiert sein können, so dass beispielsweise ein Mikropartikelsystem der allgemeinen Formel



resultiert.

25 Ebenfalls bevorzugt ist es, Komponenten der allgemeinen Formeln VI bis XVII mit bi- oder trifunktionellen Reagenzien umzusetzen, die ihrerseits keine weitere saure Gruppe tragen, aber zur Brückenbildung befähigt sind. Solche Verbindungen sind beispielsweise Cyanurchlorid oder Diisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat. Sie können ihrerseits
 30 wieder mit Verbindungen umgesetzt werden, die durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind. Solche Verbindungen können sein:

5 Taurin oder aus der Farbstoffchemie bekannte durch Aminogruppen substituierte aromatische Sulfonsäuren, beispielsweise H-Säure (1-Amino-8-hydroxinaphthalin-3,6-disulfonsäure), I-Säure (2-Amino-5-hydroxi-naphthalin-7-sulfonsäure) oder γ -Säure (2-Amino-8-hydroxi-6-sulfonsäure).

Bevorzugt werden die Verbindungen III bis XVII in einer Menge von 0,1 bis 30 Mol-%, insbesondere 0,5 bis 5 Mol-% bezogen auf Si des Kiesel sols eingesetzt.

10 Ebenfalls betrifft die Erfindung die durch Umsetzung von Kiesel sol und einer Verbindung der Formel III oder IV und gegebenenfalls anschließender Oxidation erhältlichen Produkte.

15 Sulfongruppen-haltige Kiesel sole sind bereits in anderer Form (z.B. andere Teilchen-größe bzw. anderer Schwefelgehalt) für Katalysatorzwecke aus EP-A-1 142 640, EP-A-63 471, DE-A-2 426 306 sowie R-D. Badley, T. Ford. J. Org. Chem. 1989, 54, 5437-5443 bekannt.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einer wässrigen Cellulosesuspension das erfindungsgemäße Kiesel sol und ein kationisches Polymer in beliebiger Reihenfolge zugeibt, anschließend die Blattbildung, Entwässerung und Trocknung des Blattes vornimmt. Solche Verfahren sind beispielsweise in US-A-5 643 414 beschrieben.

25 Die erfindungsgemäßen Kiesel solen zeichnen sich durch eine deutlich verbesserte Lagerstabilität aus. Gleichzeitig zeigen sie eine deutlich verbesserte Wirksamkeit bei Entwässerungsgeschwindigkeit und Retention, insbesondere in Kombination mit kationischen Polymeren geringer Ladungsdichte.

Beispiele

Beispiel 1:

5 Eine konzentrierte wässrige Lösung von Wasserglas der Bruttozusammensetzung ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$) wird mit Wasser auf einen SiO_2 -Gehalt von 6 % verdünnt. Die wässrige Lösung mit einem sauren Ionenaustauscher auf pH 2,3 bis 2,5 gestellt. Die so erhaltene Lösung wird im Folgenden als „Frischsol“ bezeichnet. Sie wird in 0,5 Std. in eine verdünnte Wasserglaslösung eingetropft und in alkalischem Medium
10 etwa eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 92°C und anschließend eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 95°C getempert. Der pH-Wert soll dabei zwischen 8 und 10 liegen. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

15 **Beispiel 2a:**

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das alkalische Medium gleichzeitig 1 Mol-% einer 10 %igen Lösung von $\text{Si}(\text{OR})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein
20 Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 1 wird die Mercaptogruppe bei Raumtemperatur in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

25 **Beispiel 2b:**

In analoger Weise kann auch $\text{Si}(\text{OR})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

Beispiel 3a:

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das alkalische Medium gleichzeitig 2,5 Mol-% einer 10 %igen Lösung von
5 $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 1 wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 3b:

In analoger Weise kann auch $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

15 **Beispiel 4a:**

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das alkalische Medium gleichzeitig 5 Mol-% einer 10 %igen Lösung von $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein
20 Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 1 wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

25 **Beispiel 4b:**

In analoger Weise kann auch $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

Beispiel 5:

5 10 g einer ethanolischen Lösung enthaltend 50 Gew.-% eines Silans der Formel $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ werden unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur in 100 ml Wasser eingetropft. Dabei wird der pH-Wert durch Titration mit NaOH oberhalb von pH 10 gehalten. Nach einstündigem Verrühren bei Raumtemperatur wird das Ethanol abdestilliert.

10 Man erhält 80 g einer wässrigen Lösung von $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, das ggf. bereits über Wasserstoffbrücken aggregiert sein kann.

Beispiel 6:

15 100 g einer Lösung gemäß Beispiel 5 werden durch Eintropfen von Wasserstoffperoxid oxidiert. Man erhält eine Lösung eines Silans der Bruttoformel $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$, das ggf. bereits über Wasserstoffbrücken aggregiert sein kann.

Beispiel 7:

20 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch wird anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 1 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 5 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

25 **Beispiel 8:**

30 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 2,5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 5 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 9:

5 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 5 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

10 **Beispiel 10:**

15 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch wird anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 1 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 6 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 2 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 11:

20 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 2,5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 6 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 2 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 12:

25 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 6 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 2 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

30

Beispiel 13:

5 Es wurde eine Apparatur eingesetzt, die aus drei hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren aus Glas besteht. Der Inhalt der Überlaufreaktoren, gemessen bei Siedetemperatur, beträgt für Reaktionsgefäß 1: 783 ml für Reaktionsgefäß 2: 617 ml, für Reaktionsgefäß 3: 644 ml.

10 Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird mit einem Propellerrührer durchmischt. Die Beheizung des Reaktorinhaltes erfolgt indirekt mit Dampf. Zu diesem Zweck sind im Innern der Reaktionsgefäße dampfdurchströmte Heizschlangen angebracht. Die Brüden werden über einen Wasserkühler geführt, kondensiert und anschließend das Volumen des Kondensats gemessen.

15 In den ersten der drei Überlaufreaktoren wurde mit einer Zugabevorrichtung eine gemäß US-A-2 244 325 hergestellte wässrige Lösung von saurem Frischsol gegeben. Die Zugabevorrichtung war so gewählt, dass die Zugabe auch in einzelne, ausgewählte Reaktoren erfolgen konnte. Über eine Dosiervorrichtung war ebenso die Zugabe der Silanlösung und gegebenenfalls einer Lösung einer weiteren Base möglich.

20 Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des Frischsols zu erhöhen, wurde besagte Lösung auf Temperaturen von 4-10°C gekühlt.

Die Silanlösung wurde nicht gekühlt, sie wurde mit der Umgebungstemperatur eingesetzt.

25

30 In den drei Reaktionsgefäßen wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß eingestellt. Dazu wurden 3200 ml Frischsol, das analog zu Beispiel 1 hergestellt wurde, mit 5,6 Gew.-% SiO_2 pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 260 ml einer 2,25 Gew.-%igen ethanolischen Lösung von

Trimethoxysilylpropylmercaptan pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß zugegeben und 1160 ml Wasser/Methanol verdampft.

5 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 91°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO₂-Konzentration verändert sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 9,5 Gew.-% im 3. Reaktionsgefäß während des stationären Zustands.

10 Nach dem Abkühlen des Produkts wird ein Überschuß von 20 % einer 3 %ige Lösung von H₂O₂ zugegeben.

15 Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselso_l, das eine Dichte von 1,065 g/ml, einen pH-Wert von 9,7, eine BET-Oberfläche von 480 m²/g und einen SO₃H-Gehalt von 1 Mol-% aufwies.

Beispiel 14

20 In der in Beispiel 13 beschriebenen Apparatur wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß durch die Zugabe von 1600 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO₂ pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 128 ml einer 2,25 Gew.-%igen ethanolischen Lösung von Trimethoxysilylpropylmercaptan pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß und durch Verdampfen von 390 ml Wasser/Ethanol im 3. Reaktionsgefäß eingestellt.

25 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 87°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO₂-Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 6,1 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

30

Nach 3 Stunden Laufzeit im stationären Zustand wurde im Ablauf ein Kieselsohl mit 6,1.-% SiO₂, mit einem pH-Wert von 8,71 und einer BET-Oberfläche vom 698 m²/g erhalten.

5 Nach dem Abkühlen des Produkts wird ein Überschuß von 20% einer 3% ige Lösung von H₂O₂ zugegeben.

Beispiel 15:

10 Die Wirksamkeit der Verbindungen aus den Beispielen 1 bis 12 wurde in bekannter Weise durch eine Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeiten in einem Müttek DFS 03 Gerät, Sieb 60 / 0,17 bestimmt.

Als Standard diente das nicht modifizierte Kieselsohl aus Beispiel 1. Seine Wirksamkeit wurde auf 100 % gesetzt.

15

Durchführung der Entwässerungsprüfung

20 Um eine optimale Differenzierung sowie Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Prüfreihei zu erreichen, wird ein automatisiertes Dosier- und Rührprofil eingehalten. Zur Prüfung wird ein Gerät der Firma Müttek (DFS 03) (Dynamic Filtration System) eingesetzt. Mit diesem Gerät ist es u.a. möglich, Rührerprofile in Abhängigkeit von der Zeit vorzugeben und den vorgelegten Stoff mit bis zu 1500 U/min zu scheren.

25 Als Modellsystem für die Prüfungen wurde eine Mischung aus Lang- und Kurzfaser mit einem Füllstoffzusatz von 20 % eingesetzt (58,35 % gebleichter Kurzfaser und 25 % gebleichter Langfaser-Zellstoff, 16,65 % gefälltes Calciumcarbonat GCC). Die bevorzugte Stoffdichte beträgt 0,5%. Als Referenzsystem wurde ein Polyacrylamid mit einer Kationizität von 20% und einer Brookfield-Viskosität von 3,91, gemessen in 0,1%iger 1molarer NaCl bei 60 Upm, mit den Mikropartikeln kombiniert. Zur
30 Messung der Entwässerung (und der Retention) mit dem DFS - 03 wird das

Polyacrylamid in einer Konzentration von 0,075 Gew.% und das Mikropartikel in einer Konzentration von 0,08 Gew.% jeweils bezogen auf den Stoff eingesetzt.

5 Zur Messung der Entwässerung mit dem DFS – 03 wird der Stoff unter Rühren (500 Upm) vorgelegt und eine Lösung des Polyacrylamids, die wie unten beschrieben hergestellt wurde, nach 10 s zudosiert. Nach 20 s wird für weitere 20 s bei 1200 Upm geschert und anschließend das Mikropartikel zugegeben. Nach einer Mischphase (200 Upm, 10 s) und einer weiteren Scherphase (500 Upm, 10 s) wird das Ventil unter dem Sieb (Maschenweite: 0,25 mm) geöffnet und die Entwässerungszeit gemessen. Die Entwässerungszeit der Nullprobe betrug ca. 60 s.

Einwaagen:

15 In 99,6 g Wasser (Leitungswasser) werden 0,4 g des Polyacrylamids unter Rühren eingestreut, 15 Minuten gerührt (Magnetrührer 300 U/min), danach eine 1/2 Std. zur Quellung stehen lassen (Rührer abstellen).

Anschließend wird auf 400 g aufgefüllt (0,1 %ige Lsg.) und bei 500 U/min ca. 2,5 Std. gerührt bis alles vollständig gelöst ist.

Es ergaben sich die folgenden Wirksamkeitssteigerungen:

Tabelle

Kieselzol aus Bsp.	Schwefelgehalt in Mol-% bezogen auf SiO ₂ des Kieselzols	Steigerung der Entwässerungsge- schwindigkeit in %	Teilchen größen [nm]	S-Wert **	Oberfläche * [m ² /g]
1	0	100	3-35	64	545
2	1	103	5-40	67	574
3	2,5	115	3-40	60	515
4	5	140	5-40	48	469
7	1	103	5-40	62	520
8	2,5	110	3-40	59	580
9	5	152	5-40	50	414
10	1	104	3-40	65	530
11	2,5	114	3-40	63	545
12	5	158	5-40	47	570

* Dazu wird eine definierte Menge des Kieselzols (5 g Feststoff bezogen auf SiO₂) mit 350 ml NaCl -Lösung (0,286 kg/l) und 2 ml 1M HCl versetzt und mit deionisiertem Wasser auf 500ml aufgefüllt. Das verdünnte Kieselzol hat einen pH-Wert von ca. 2 und eine NaCl-Konzentration von 4,9M/l. 150 ml des verdünnten Kieselzols werden bei definierter Temperatur mit einer 0,1M NaOH-Lösung titriert. Der Verbrauch V (ml) zwischen pH=4 und einem End-pH (EP) von ca. 9 wird ermittelt. Die spezifische Oberfläche O_{sp} in m²/g erfolgt nach der Formel: $O_{sp}=23 \cdot V-25$. Der End-pH der Titration EP wird mit einem Eichsol bestimmt, bei dem die spezifische Oberfläche und damit der theoretische NaOH-Verbrauch V_t bekannt sind.

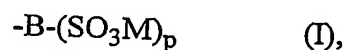
Bei der Probenpräparation für die BET-Messung wird das Eichsol mit deionisiertem Wasser auf ca. 5 % verdünnt und mit einem Ionenaustauscher auf einen $\text{pH} < 5$ gestellt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge auf exakt $\text{pH} = 5$ eingestellt. Die Probe wird in drei Gefrierzyklen bei $< -10^\circ\text{C}$ jeweils vollständig eingefroren und aufgetaut, um anschließend bei 110°C getrocknet zu werden.

****** Die relative Viskosität wird mittels Ostwald-Viskosimeter bestimmt und daraus die relative Volumenfraktion der dispergierten Phase errechnet. Entsprechend Iler et al. erhält man daraus unter Kenntnis der Feststoffkonzentration den S-Wert. Der S-Wert gibt den Anteil Silica in der dispergierten Phase in Gewichtsprozent an. Probenherstellung: Kurz vor der Messung der Viskosität werden die alkalischen Proben auf $\text{pH} 2$ gestellt. Hierzu werden die Proben über einen frischen Ionenaustauscher gegeben, um gleichzeitig Natriumionen durch Protonen auszutauschen. Anschließend wird filtriert und mit 1 N HCl auf $\text{pH} 2$ gestellt. Die Silica-Konzentration wird gravimetrisch ermittelt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltigen Kieselolen als Mikropartikel bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Kieselsole solche eingesetzt werden, die eine an ein Siliciumatom gebundene Gruppe der Formel I und/oder II aufweisen,



worin

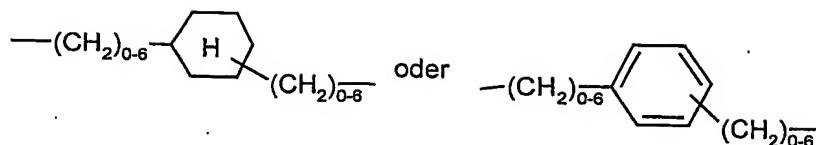
B ein (p+1)-valentes Brückenglied bedeutet,

p eine Zahl von 1 bis 3 ist und

M für Wasserstoff, Alkali, insbesondere Na, Li, K, Erdalkali-, insbesondere Mg, Ca oder Ammonium steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

B bivalent ist, p für 1 steht, B insbesondere für eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochene lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der Formeln



steht.

4. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass B für $\text{---}(\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 6, insbesondere 3 steht.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselso einen Rest der Formel Ia besitzt,



wobei

M für Wasserstoff, Alkali, Erdalkali oder Ammonium steht.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsole einen nach der TEM-Methode bestimmte mittlere Teilchengröße von kleiner 400 nm besitzen.
7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man das Kieselso in Kombination mit kationischen Polymeren als Mikropartikelsystem in der Papierherstellung einsetzt.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisches Polymer, Polyethylenimine, Polyamidamine, Polyacrylamide, Polyvinylamine, Stärke oder Guarkernmehl verwendet wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man einer wässrigen Zelloso suspension ein Sulfonsäure- und/oder Mercapto-

gruppen-haltiges Kieselol und ein kationisches Polymer in beliebiger Reihenfolge zugibt, und anschließend die Blattbildung, Entwässerung und Trocknung des Blattes vornimmt.

5 10. Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einer mittleren Teilchengröße, gemessen nach TEM, von 2-45 nm, vorzugsweise von 2-20 nm.

10 11. Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf SiO_2 des Kieselols von 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%.

15 12. Kieselsole gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{M}$ besitzen, worin M für H, Alkali, Erdalkali oder Ammonium steht.

20 13. Verfahren zur Herstellung von Kieselolen gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein SH- und SO_3M -gruppenfreies Kieselol, worin M die obige Bedeutung hat,

zur optionalen Einführung der SH-Gruppen

a) mit Mercaptoverbindungen umgesetzt
und zur optionalen Einführung der Sulfonsäuregruppen

25 b) mit einer SO_3M -gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt oder

b1) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und die funktionelle Gruppe selbst in eine SO_3M -Gruppe überführt, insbesondere die nach a) erhaltene Mercaptoverbindung oxidiert, oder

b2) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und das so derivatisierte Kieselsol weiter mit einer SO_3M -gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt,

wobei die Umsetzung in einem wässrigen Medium mit einem Wassergehalt von mindestens 75 Gew.-% in wenigstens einer der Stufen a), b), b1) oder b2), bezogen auf die Masse des jeweiligen Reaktionsgemisches, durchgeführt wird.

5

14. Kieselsol erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13

10

15. Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kieselsol gemäß Anspruch 10, 11, 12 oder 14 enthält.

Papierherstellung mit modifizierten Kieselolen als Mikropartikel

Z u s a m m e n f a s s u n g

Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltigen Kieselolen als Mikropartikel bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.